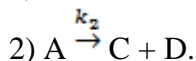
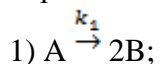


## Кандидатский экзамен 2020 (10.06.2020) 10<sup>00</sup> – 12<sup>40</sup>

### Задача 1.

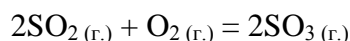
Вещество А, помещенное в предварительно вакуумированный сосуд, разлагается по двум параллельным реакциям псевдопервого порядка:



Начальное давление вещества А равно 1 атм, время его полупревращения - 14 с. Парциальные давления продуктов в момент полупревращения реагента:  $P_B = 0.2$  атм,  $P_C = P_D = 0.4$  атм. Найдите константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ .

### Задача 2.

В реактор, работающий при постоянном давлении  $P = 2$  бар и некоторой постоянной температуре  $T$ , подаётся газовая смесь  $SO_2$ ,  $O_2$  и Ar (аргона) в мольном соотношении 10:12:78. В реакторе протекает газофазный каталитический процесс:



$$\Delta_r \bar{H}_{298}^0 = -196600 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \qquad \Delta_r \bar{S}_{298}^0 = -188.8 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$$

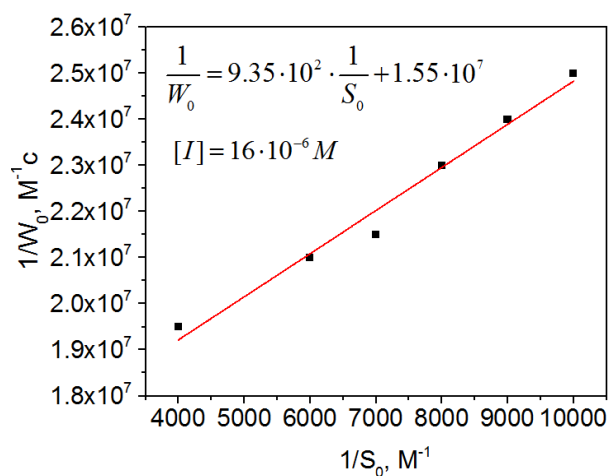
Считая, что для указанной реакции величины  $\Delta_r \bar{H}^0$  и  $\Delta_r \bar{S}^0$  не зависят от температуры, найдите значение  $T$ , при котором равновесная степень превращения  $SO_2$  достигает 80%.

### Задача 3.

Окисление тетраметилбензида (S), катализируемое метгемальбумином (E), происходит в присутствии ингибитора пирокатехина (I) в соответствии со следующей схемой:



Известно, что при увеличении равновесной концентрации ингибитора от 16 мкМ до 32 мкМ кажущаяся константа Михаэлиса уменьшается в 1.98 раза. Используя приведенную на рисунке зависимость, найдите константы равновесия  $K_I$  и  $K_s$ .



### Задача 4.

Катализатор 60 вес.% Ni/C готовят нанесением смеси солей  $Ni(NO_3)_2$  и  $Ni(OAc)_2$  с последующим их разложением в токе инертного газа и восстановлением оксида никеля водородом.

Соотношение компонентов таково, что при нагревании нитрат-ионы окисляют ацетат-ионы (основные продукты –  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $N_2$ ) и образуется NiO. Преимущество такого подхода, в отличие от использования только  $Ni(NO_3)_2$ , состоит в том, что снимается проблема неконтролируемого горения углеродного носителя и образования выбросов  $NO_2$ .

Вычислить массу реагентов, необходимых для приготовления 1 г катализатора.

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (МВ = 290.8 у.е.), содержание в продажном реактиве 96%.

$Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (МВ = 248.8 у.е.), содержание в продажном реактиве 97%.

### Задача 5.

Сложная реакция  $A + \frac{1}{2} B_2 = AB$  на гетерогенном катализаторе протекает по следующему механизму:



где  $Z$  – свободное посадочное место на поверхности;  $K_A$  и  $K_{B_2}$  – константы равновесия адсорбции  $A$  и  $B_2$ , соответственно;  $k_r$  – константа скорости реакции 3. Реакцию проводят в реакторе идеального **вытеснения** при атмосферном давлении. Найдите степень превращения  $A$  на выходе из реактора, если известно, что  $[A]_0 \ll [B_2]_0$  ( $[A]_0$  и  $[B_2]_0$  – концентрации  $A$  и  $B_2$  на входе в реактор), покрытие поверхности по  $B$  ( $\theta_B$ ) близко к 1,

$$\frac{k_r \cdot K_A}{\sqrt{K_{B_2}}} = 2 \text{ с}^{-1} \text{ атм}^{0.5}, \text{ время контакта } 2 \text{ с.}$$

## Решения и ответы

### Задача 1 (Веселовская Ж. В.)

Ответ:  $k_1 = 0.010 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_2 = 0.040 \text{ c}^{-1}$ .

### Задача 2 (Сошников И. Е.)

	было, моль	стало, моль	стало, $\bar{X}_i$	
SO <sub>2</sub>	$10n_0$	$10n_0 - 2\xi$	$\frac{10n_0 - 2\xi}{100n_0 - \xi}$	$\frac{1 - \alpha}{10 - 0.5\alpha}$
O <sub>2</sub>	$12n_0$	$12n_0 - \xi$	$\frac{12n_0 - \xi}{100n_0 - \xi}$	$\frac{1.2 - 0.5\alpha}{10 - 0.5\alpha}$
SO <sub>3</sub>	0	$2\xi$	$\frac{2\xi}{100n_0 - \xi}$	$\frac{\alpha}{10 - 0.5\alpha}$
Ar	$78n_0$	$78n_0$	$\frac{78n_0}{100n_0 - \xi}$	$\frac{7.8}{10 - 0.5\alpha}$
$\Sigma$	$100n_0$	$100n_0 - \xi$	1	1

$$\frac{2\xi}{10n_0} = \alpha \Rightarrow 2\xi = 10n_0\alpha \Rightarrow \xi = 5n_0\alpha$$

$$Kp = \frac{\bar{P}_{SO_3}^2}{\bar{P}_{O_2} \cdot \bar{P}_{SO_2}^2} = \frac{1}{P_\Sigma} \cdot \frac{\bar{X}_{SO_3}^2}{\bar{X}_{O_2} \cdot \bar{X}_{SO_2}^2}$$

$$\Delta_r \bar{G}_T^0 = \Delta_r \bar{H}_T^0 - T\Delta_r \bar{S}_T^0 \approx \Delta_r \bar{H}_{298}^0 - T\Delta_r \bar{S}_{298}^0 ;$$

$$\Delta_r \bar{G}_T^0 = -RT \ln Kp ;$$

$$\Delta_r \bar{H}_{298}^0 - T\Delta_r \bar{S}_{298}^0 = -RT \ln Kp ; T = \frac{\Delta_r \bar{H}_{298}^0}{\Delta_r \bar{S}_{298}^0 - R \ln Kp} \Rightarrow T = \frac{196600}{188.8 + 8.31 \ln Kp}$$

$$X(\text{SO}_2) = 0.020833$$

$$X(\text{O}_2) = 0.083333$$

$$X(\text{SO}_3) = 0.083333$$

$$Kp = 96$$

$$T = 867.1117 = 867 \text{ K}$$

### Задача 3 (Марковская Д. В.)

Выводим выражение для описания кинетики ферментативных реакций:

$$W = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{ES}], [\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{ESI}] = [\text{E}](1 + K_s[\text{S}](1 + K_i[\text{I}])),$$

$$W = \frac{kK_s[E]_0[S]}{1 + [S]K_s(1 + K_I[I])} = \frac{k[E]_0[S] / (1 + K_I[I])}{1 / K_s(1 + K_I[I]) + [S]}$$

Откуда кажущаяся константа Михаэлиса равна

$$K_M = \frac{1}{K_s(1 + K_I[I])}$$

При изменении концентрации ингибитора изменяется константа Михаэлиса, причем  $\frac{K_M([I]_2)}{K_M([I]_1)} = \frac{1 + K_I[I]_1}{1 + K_I[I]_2}$ . Приравнявая это соотношение к соответствующему числу в

условии, получаем уравнение на  $K_I$ .

Константу  $K_s$  можно вычислить из данных по аппроксимации скорости реакции:

$$W = \frac{k[E]_0[S] / (1 + K_I[I])}{1 / K_s(1 + K_I[I]) + [S]}$$

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{kK_s[E]_0[S]} + \frac{(1 + K_I[I])}{k[E]_0}, \quad \frac{1}{W} = \frac{1}{[S]} \alpha + \beta$$

$$\frac{\beta}{\alpha} = (1 + K_I[I])K_s, \quad K_s = \frac{\beta}{\alpha(1 + K_I[I])}$$

$$K_I = 3.1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \quad (3.1 \text{ мкМ}^{-1})$$

$$K_s = 328 \text{ M}^{-1}$$

#### Задача 4 (Потемкин Д. И.)

Так как  $\theta_B \approx 1$ :

$$W_A = k_r \theta_A \theta_B = k_r \frac{K_A \cdot P_A \sqrt{K_{B_2} \cdot P_{B_2}}}{(1 + K_A \cdot P_A + \sqrt{K_{B_2} \cdot P_{B_2}})^2} \approx k_r \frac{K_A \cdot P_A}{\sqrt{K_{B_2} \cdot P_{B_2}}} = k_{eff} \cdot P_A$$

(3 б)

(1б)

Так как  $P_{A0} \ll P_{B20}$ , то  $P_{B2} \approx P_{B20} \approx 1$  атм и пренебрегаем изменением скорости потока в РИВ при протекании реакции. (2 б)

$$\frac{dP_A}{dt} = -k_{eff} P_A \quad \frac{dP_A}{dx} = -\frac{k_{eff}}{v} P_A \quad (1 б)$$

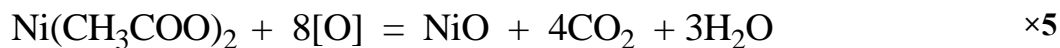
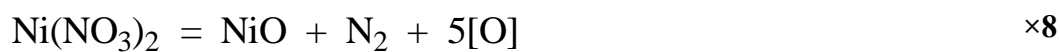
$$\int_{P_{A0}}^{P_{AK}} \frac{dP_A}{P_A} = -k_{eff} \frac{1}{v} \int_0^L dx$$

$$P_{AK} / P_{A0} = e^{-k_{eff} \tau_k} \quad (2 б) \quad k_{eff} = 2 \text{ с}^{-1} \quad \tau_k = 2 \text{ с}$$

$$\alpha = 1 - \frac{P_{AK}}{P_{A0}} = 1 - e^{-4} = 0.982, \text{ т.е. степень превращения составляет } 0.982 \text{ или } 98.2 \%. \quad (1 б)$$

### Задача 5 (Симонов П. А.)

Составим материальный баланс реакции взаимодействия указанных солей с образованием NiO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>:



Таким образом, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ni(OAc)<sub>2</sub> следует взять в мольном отношении 8:5.

В 1 г катализатора содержится 0.6 г Ni или  $0.6/58.7 \approx 0.01022$  моль. Из них в виде нитрата будет взято  $0.01022 \times 8/13 = 0.006289$  моль (1.8288 г Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O), а виде ацетата –  $0.01022 \times 5/13 \approx 0.003931$  моль (0.9780 г Ni(OAc)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O).

После учёта их содержания в продажных реактивах:

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O – 1.905 г

Ni(OAc)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O – 1.008 г